

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-141279

(43)Date of publication of application : 30.05.1990

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

(21)Application number : 63-293714

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.11.1988

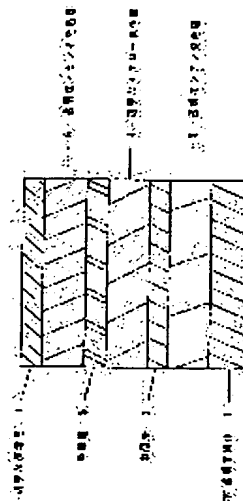
(72)Inventor : HOSOI NORIYUKI  
USAMI TOMOMASA

## (54) MULTICOLOR THERMAL RECORDING MATERIAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a sharp three-color image by forming each of the outermost thermal layer and the second thermal layer, among three thermal layers, of a transparent thermal layer and constituting the color forming system of each of those two thermal layers of a combination of a photodecomposable diazo compound and a coupler.

**CONSTITUTION:** In a multicolor thermal recording material consisting of a support and three thermal layers successively laminated to the single surface of the support, the outermost and second layers among three thermal layers are transparent thermal layers and the color forming system of each of those two thermal layers is composed of a combination of a photodecomposable diazo compound and a coupler. As the photodecomposable diazo compounds, an aromatic diazonium salt, a diazosulfonate compound and a diazoamino compound are designated and the coupler is coupled with the diazo compound to form a dye and, as said coupler, resorcin, fluoroglycine, sodium 2,3- hydroxynaphthalene-6-sulfonate and morpholinopropylamide of 1-hydroxy-2- naphthoenic acid are designated. By this method, a full-color image having an excellent hue, color separation properties and image preservability can be obtained.



## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-141279

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)5月30日

B 41 M 5/26

6956-2H B 41 M 5/18

T

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全20頁)

⑭発明の名称 多色感熱記録材料

⑰特 願 昭63-293714

⑱出 願 昭63(1988)11月22日

⑲発 明 者 細 井 憲 行 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

⑲発 明 者 宇 佐 美 智 正 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

⑲出 願 人 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

⑲代 理 人 弁理士 滝田 清暉

## 明細書

## 1. 発明の名称

多色感熱記録材料

## 2. 特許請求の範囲

1) 少くとも支持体及び該支持体の片側に順次積層された3層の感熱層から成る多色感熱記録材料であって、前記3層の感熱層の内、少なくとも最外側及び第2層目の感熱層が実質的に透明な感熱層であり且つ少なくともそれら2つの感熱層の発色系が、光分解性ジアゾ化合物とカプラーの組み合わせから成る事の特徴とする多色感熱記録材料。

## 3. 発明の詳細な説明

## 《産業上の利用分野》

本発明は感熱記録材料に関し、特に、フルカラーを再現することのできる多色感熱記録材料に関するものである。

## 《従来の技術》

感熱記録方法は、(1)現像が不要である、  
(2)支持体が紙の場合は紙質が一般紙に近い、  
(3)取り扱いが容易である、(4)発色濃度が

高い、(5)記録装置が簡単であり安価である、  
(6)記録時の騒音がない等の利点があるため、  
白黒のファクシミリやプリンターの分野で近年急速に普及している。これらの感熱記録材料は、紙、合成紙等の支持体上に発色剤、顔色剤を塗布したもので、原稿に対応した電気信号に基づき、サーマルヘッドを用いて加熱するプロセスにより記録される。

このような記録分野においても、情報産業の急激な発展に伴い、計算機、ファクシミリをはじめとする情報機器の端末機から簡便にカラーハードコピーを得たいという要求が強まってきている。この方法としてインクジェット方式や感熱転写方式が検討されている。しかしながら、このインクジェット方式は細いノズルから色剤入りのインクを飛ばす方式であるため、色剤や他の内容物がノズルに詰まり易く、記録の信頼性に欠けるという大きな欠点を有する。又、感熱転写方式は、インクシート上のインクを画像状に加熱溶解し、紙に転写する方式であるため、例えば4色のカラー画

像を得るためには4枚のインクシートを使用する必要があり、多量のインクシートを用いることとなって不経済である。更に、インクジェット方式の場合には、使用者は常にインク液が不足しないよう心掛ける必要があり、感熱転写方式の場合には、インクシートが不足しないよう心掛ける必要がある。即ち、両方式とも使用者に繁雑な管理を強いる方式である。

これに対し感熱記録方式は上記の繁雑な管理が不要で記録の信頼性が高いために、この方式で多色記録材料が実現すれば、従来の各方式の欠点が無く使い易いものとなる。しかしながら、多色化を行うためには発色色数に応じた数の発色機構を同一支持体上に組み込み、各発色機構を制御して作用させる必要があるために、従来多くの努力がなされてきたにもかかわらず、発色の色相、色分離の点で十分なものではなかった。

例えば、従来方法の一つとして、特公昭51-19989号、同52-11231号、特開昭54-88135号、同55-133991号、同

55-133992号に記載の如く、複数の発色単位が印加熱エネルギーが増すにつれて単に順次追加され混色して色相が濁りながら変化していく方式がある。他の方法としては、例えば特公昭50-17868号、同51-5791号、同57-14318号、同57-14319号、特開昭55-161688号に示される如く、熱応答温度のより高い発色単位が発色するとき同時に消色剤が作用して、低温で発色する発色単位を消色するという消色機構を取り入れたものがある。

しかしながら、これらはいずれも実現できる発色色相の数が少ないのみならず、にじみや混色による濁りの為に、カラーハードコピーとしては十分な機能を持つものとは言い難い。特にカラーハードコピーとしては、原理的に発色色相の数が少ないことが致命的な欠点であった。従来この欠点を克服することができなかった大きな理由の一つとして次の点をあげることができる。即ち、例えば発色色相の数をより多くしようとする場合、単純には印加熱エネルギーの分画数を増やし、且つ

その各々のエネルギー差を広く設けることによって、それに対応する感熱発色層を同一支持体上に複数個有する感熱記録材料を設計すればよいのであるが、現実的には印加熱エネルギーを従来より低い領域にまで広げると、記録材料自体の生保存性(所謂カブリ)等の点において問題が生ずる一方、印加熱エネルギーを高い領域にまで広げると、画像の焦げ付き、融着による印字走行性不良(例えばスティッキング)、サーマルヘッドの寿命の短縮化等の点において重大な問題が新たに生ずる。従って従来は、印加熱エネルギーの分画数は、色分離性を満たそうとすると、現実的には2分画ぐらいが許容できる最大限度であった。

一方、感熱記録材料の支持体としては、通常、紙或いは合成紙等の不透明支持体を用いられている。これは単に発色画像を片面からの反射画像として読み取るといった用途によるものである。

これに対し、従来感熱記録材料を実質的に透明な支持体上に設けた例としては、特公昭40-20151号、特願昭60-68875号及び特願

昭60-184483号があるが、これらは熱記録された記録像を透明支持体側から視ることによって、高コントラスト画像若しくは光沢に優れた高級画質を得ようとする目的でなされたものであり、前述した多色記録材料に関する欠点に対して、特別の寄与をするものではなかった。

更に、透明支持体の両面に、各々発色色相の異なる感熱記録層を設け、二色又は複数の発色画像を得るという発明が、特開昭49-114431号、特開昭50-3640号、特開昭60-4092号に提案されている。しかしながら、これらは感熱発色層が発色成分及び顕色成分を、単に各々固体状態で分散させたものであるため、光の散乱により実質的には発色層自身が不透明層となってしまう、目的とする鮮明に色分画された多色画像を得ることはできない。又、前記特開昭60-4092号では、感熱発色層の透明性向上のために、各成分を溶解し同一層に塗布する内容の記述もあるが、この場合には、各成分の発色が印字前から容易におこってしまうため、所謂カブリを生

ずる。従って、以上の公知の技術はいずれの場合も可能な色分画数が少なく、多色記録材料としては本質的に不十分なものであった。

（発明が解決しようとする課題）

本発明者等は従来の係る欠点を解決すべく鋭意検討し、実質的に透明で相異なる色相に発色し得る感熱層を開発し、この透明な感熱層を積層することにより従来になく良好な多色の感熱発色画像を得ることができることを見出し、既に提案した（特願昭62-75409号）。しかしながら、このようにして得られる画像も、すべての感熱層を夫々独立に発色させることが困難であるためにその鮮明性の点において更に改善する余地のあるものであった。本発明者らは、上記改善をなすべく鋭意検討した結果、ジアゾ化合物とカブラーの組み合わせを発色系とする感熱層の透明化に成功し、この透明感熱層を組み合わせることにより、三層に積層した感熱層を夫々独立に発色させ得ることを見出し本発明に到達した。

従って本発明の第1の目的は、発色色相の色分

離を十分に制御し、3色の鮮明な画像を夫々独立に得ることのできる感熱記録材料を提供することにある。

本発明の第2の目的は、感熱記録材料を用いてフルカラー画像を再現するための方法を提供することにある。

（課題を解決するための手段）

本発明の上記の諸目的は、少くとも支持体及び該支持体の片側に順次積層された3層の感熱層から成る多色感熱記録材料であって、前記3層の感熱層の内、少なくとも最外側及び第2層目の感熱層が実質的に透明な感熱層であり且つ少なくともそれら2つの感熱層の発色系が、光分解性ジアゾ化合物とカブラーの組み合わせから成る事の特徴とする多色感熱記録材料により達成された。

次に本発明の多色感熱記録材料を使用して、鮮明な多色画像を得るための方法を図に従って説明する。

第1図は、不透明支持体の片面に透明なシアン感熱層、透明なイエロー感熱層、及び透明なマゼ

ンタ感熱層を順次積層し、その上に透明な保護層を設けた場合の本発明の多色感熱記録材料である。この場合、少なくともマゼンタ感熱層及びイエロー感熱層の発色系はジアゾ系であり、シアン感熱層はジアゾ系であってもジアゾ系でなくても良い。

この場合のジアゾ化合物は、その分解波長域が外側の感熱層に使用するもの程長波長となるように選択する。

記録は、先ず低熱エネルギーで最外層の感熱層をマゼンタ発色させた後、最外層の感熱層に含有されるジアゾ化合物を、その分解波長域の光を上面から照射することにより分解して最外側感熱層の記録画像を定着する。

次に上記熱記録時よりも大きな熱エネルギーを加えて第2層の感熱層をイエロー発色させ、第2層に含有されるジアゾ化合物の分解波長域の光を照射して第2層の記録画像を定着する。更に、第2層に加えた熱エネルギーより高い熱エネルギーを加えて最内層の感熱層をシアン発色させる。最内層の感熱層にもジアゾ発色系を採用している場

合には、その分解波長域の光を照射して、最内層の記録画像をも定着しておく事が、経時により地汚れ発生を防止することができるので好ましい。以上の如く、シアン、マゼンタ、イエローを各々独立に発色させることができる結果、従来感熱記録で困難視されていたシアン、マゼンタ、イエロー、シアン+マゼンタ（ブルー）、マゼンタ+イエロー（レッド）、シアン+イエロー（グリーン）、シアン+マゼンタ+イエロー（ブラック）の計7色の基本発色が色分離良く実現される。この場合、最内層の感熱層は不透明であっても色再現に悪い影響を与えない事は当業者であれば容易に理解することができる。

又、最外層の感熱層の耐傷性、耐スティッキング性が十分であれば、上記透明保護層を設けなくても良いことは当然である。又、印加熱エネルギーを適度に加減して各ユニットの発色をコントロールすることにより、混色により実現できる色の数を相乗的に増すことができることは、当業者であれば容易に理解することができる。

更に、全ての感熱層を透明な感熱層とし、支持体として透明支持体を採用した場合には、OHP等を使用することのできる多色の透過画像を得ることもできる。透過画像を得る場合には、光定着は透明支持体から光照射して行うこともできる。

前記の如く、本発明においては最内側の感熱層の発色系はジアゾ系でなくても良い。この場合のジアゾ系以外の発色系としては、熱感度や発色濃度の観点から電子供与性染料前駆体と顕色剤の組み合わせ（ロイコ系）を使用することが好ましい。

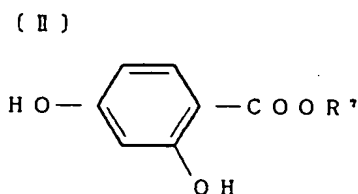
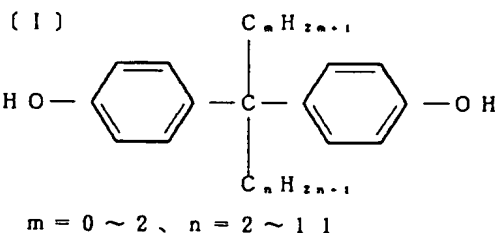
次に、本発明の多色感熱記録材料に使用する素材について詳述する。

本発明における電子供与性染料前駆体とは、エレクトロンを供与して或いは酸等のプロトンを受容して発色する性質を有するものであり特に限定されるものではないが通常略無色で、ラクトン、ラクタム、サルトン、スピロピラン、エステル、アミド等の部分骨格を有し、顕色剤と接触してこれらの部分骨格が開環若しくは開裂する化合物が用いられる。具体的にはクリスタルバイオレット

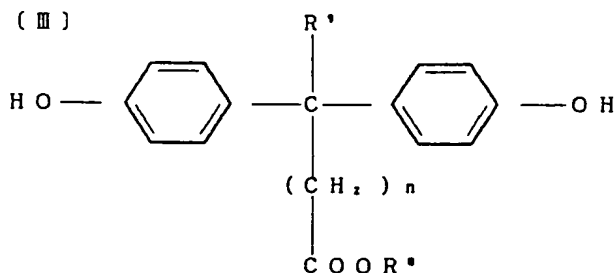
ラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、マラカイトグリーンラクトン、ローダミンBラクタム、1, 3, 3-トリメチル-6'-エチル-8'-ブトキシインドリノベンゾスピロピラン等がある。

これらの発色剤に対する顕色剤は、公知のものの中から適宜選択して使用することができる。例えば、ロイコ染料に対する顕色剤としては、フェノール化合物、含硫フェノール系化合物、カルボン酸系化合物、スルホン系化合物、尿素系又はチオ尿素系化合物等が挙げられ、その詳細は、例えば、紙パルプ技術タイムス（1985年）49—54頁及び65—70頁に記載されている。これらの中でも、特に融点が50℃～250℃の物が好ましく、中でも60℃～200℃の、水に難溶性のフェノール及び有機酸が望ましい。顕色剤を2種以上併用した場合には溶解性が増加するので好ましい。

本発明で使用する顕色剤のうち特に好ましいものは、下記一般式（I）～（IV）で表される。

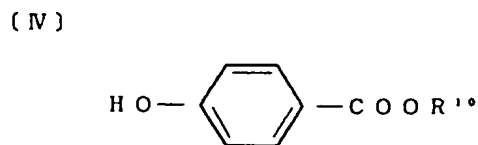


R<sup>1</sup> はアルキル基、アリール基、アリールオキシアルキル基又はアラルキル基であり特にメチル基及びブチル基が好ましい。



R<sup>2</sup> はアルキル基であり、特にブチル基、ペンチル基、ヘプチル基及びオクチル基が好ましい。

R<sup>1</sup> は水素原子又はメチル基であり、nは0～2である。



R<sup>1'</sup> はアルキル基、アラルキル基又はアリールオキシアルキル基である。

本発明においては、電子供与性染料前駆体1重

量部に対しては、顕色剤を0.3～160重量部、好ましくは0.3～80重量部使用することが好ましい。

本発明の多色感熱記録材料に係る発色素材のもう一方のジアゾ化合物とは、後述するカプラーと呼ばれる顕色剤と反応して所望の色相に発色するものであり、且つ、反応前に特定の波長の光を受けると分解しその後はもはやカプラーが作用しても発色能力を持たなくなるものである。この発色系における色相は、ジアゾ化合物とカプラーが反応して生成したアゾ色素により主に決定される。従って良く知られているように、ジアゾ化合物の化学構造を変更するかカプラーの化学構造を変更すれば容易に発色色相を変えることができ、組み合わせ次第で略任意の発色色相を得ることができる。

本発明で言う光分解性のジアゾ化合物は主に芳香族ジアゾ化合物を指し、更に具体的には、芳香族ジアゾニウム塩、ジアゾスルホネート化合物、ジアゾアミノ化合物等の化合物を指す。

ベンゼン、4-ジアゾ-1-ジプロピルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-メチルベンジルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジベンジルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-エチルヒドロキシエチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジエチルアミノ-3-メトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-ジメチルアミノ-2-メチルベンゼン、4-ジアゾ-1-ベンゾイルアミノ-2, 5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノ-2, 5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノ-2, 5-ジブトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-アニリノベンゼン、4-ジアゾ-1-トルイルメルカプト-2, 5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1, 4-メトキシベンゾイルアミノ-2, 5-ジエトキシベンゼン等を挙げることができる。300～370nmに光分解波長を有する化合物としては、1-ジアゾ-4-(N, N-ジオクチルカルバモイル)ベンゼン、1-ジアゾ-2-オクタデシルオキシベンゼン、1-ジアゾ-4-(4

以下、例として主にジアゾニウム塩を挙げて説明する。

普通、ジアゾニウム塩の光分解波長はその吸収極大波長であるといわれている。又ジアゾニウム塩の吸収極大波長はその化学構造に応じて、200nm位から700nm位迄変化することが知られている。(「感光性ジアゾニウム塩の光分解と化学構造」角田隆弘、山岡亜夫著 日本写真学会誌29(4) 197～205頁(1965)) 又、ジアゾニウム塩の化学構造を変えることにより、同じカプラーとカップリング反応した場合であっても、カップリング反応によって生じる色素の色相を変化せしめることができる。

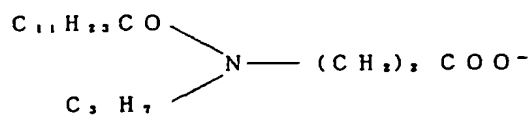
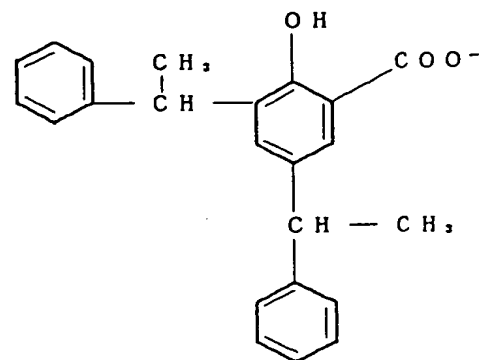
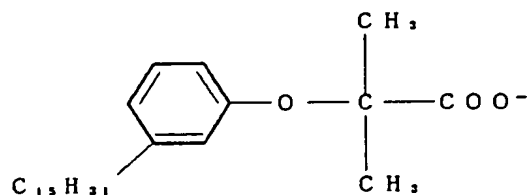
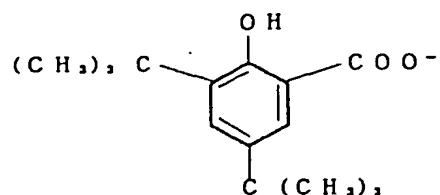
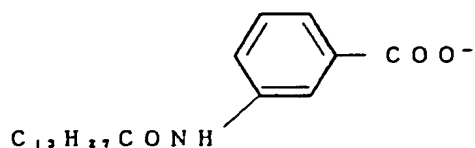
ジアゾニウム塩は一般式  $ArN_2^+ X^-$  で示される化合物である。式中、Arは置換された、或いは無置換の芳香族部分を表し、 $N_2^+$  はジアゾニウム基を表し、 $X^-$  は酸アニオンを表す。

このうち、400nm付近に光分解波長を有する化合物としては、4-ジアゾ-1-ジメチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジエチルアミノ

-tert-オクチルフェノキシ)ベンゼン、1-ジアゾ-4-(2, 4-ジtert-アミルフェノキシ)ベンゼン、1-ジアゾ-2-(4-tert-オクチルフェノキシ)ベンゼン、1-ジアゾ-5-クロロ-2-(4-tert-オクチルフェノキシ)ベンゼン、1-ジアゾ-2, 5-ビス-オクタデシルオキシベンゼン、1-ジアゾ-2, 4-ビス-オクタデシルオキシベンゼン、1-ジアゾ-4-(N-オクチルテウロイルアミノ)ベンゼン等を挙げることができる。以上挙げた例に代表される芳香族ジアゾニウム化合物は、その置換基を任意に変えることにより広くその光分解波長を変えることができる。

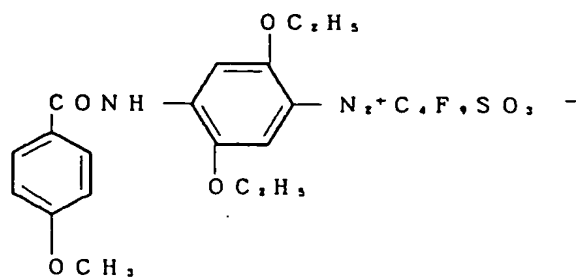
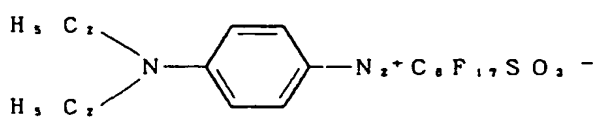
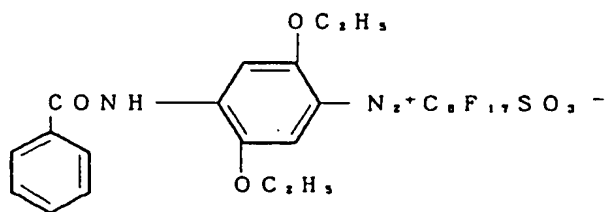
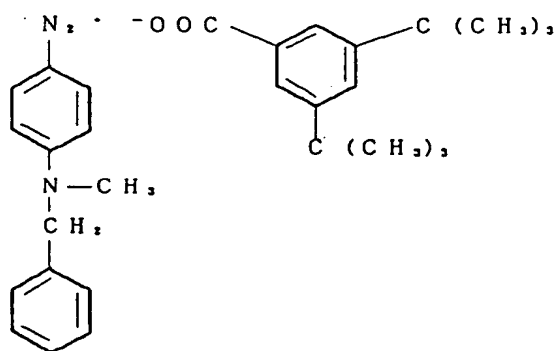
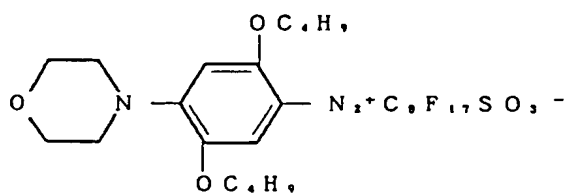
酸アニオンの具体例としては、 $C_n F_{2n+1} COO^-$  (nは3～9を表わす)、 $C_n F_{2n+1} SO_3^-$  (nは2～8を表わす)、

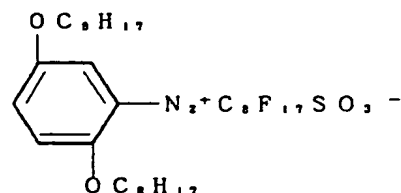
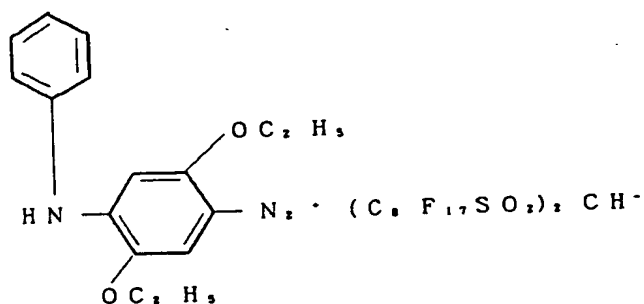
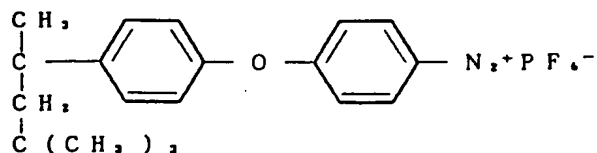
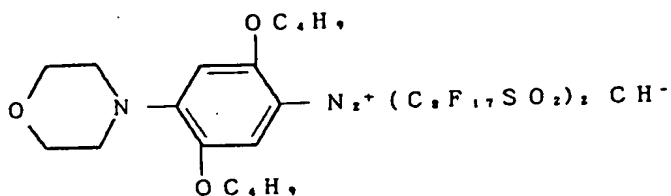
$(C_2 F_5 SO_2)_2 CH^-$  (nは1～18を表わす)、



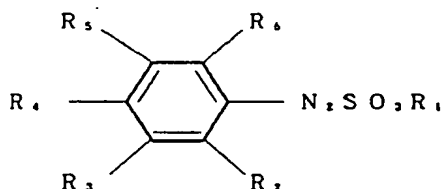
$\text{BF}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ , 及び  $\text{PF}_6^-$  等が  
挙げられる。

ジアゾ化合物（ジアゾニウム塩）の具体例として  
は、例えば下記の例が挙げられる。





本発明で用いることのできるジアゾスルホネート化合物は、一般式



で表される化合物である。式中、 $R_1$  はアルカリ金属又はアンモニウム化合物、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  及び  $R_5$  は水素、ハロゲン、アルキル基、又はアルコキシ基であり  $R_6$  は水素、ハロゲン、アルキル基、アミノ基、ベンゾイルアミド基、モルホリノ基、トリメルカプト基、又はピロリジノ基である。

このようなジアゾスルホネートは多数のものが知られており、各々のジアゾニウム塩を亜硫酸塩で処理することにより得られる。

これらの化合物の中で好ましい化合物としては、2-メトキシ、2-フェノキシ、2-メトキシ-4-フェノキシ、2,4-ジメトキシ、2-メチ

ル-4-メトキシ、2,4-ジメチル、2,4,6-トリメチル、4-フェニル、4-フェノキシ、4-アセトアミド等の置換基を有するベンゼンジアゾスルホン酸塩、或いは又、4-(N-エチル、N-ベンジルアミノ)、4-(N,N-ジメチルアミノ)、4-(N,N-ジエチルアミノ)、4-(N,N-ジエチルアミノ)-3-クロル、4-ピロリジノ-3-クロル、4-モルホリノ-2-メトキシ、4-(4'-メトキシベンゾイルアミノ)-2,5-ジブトキシ、4-(4'-トリメルカプト)-2,5-ジメトキシ等の置換基を有するベンゼンジアゾスルホン酸塩である。これらジアゾスルホネート化合物を用いる時は、印字の前にジアゾスルホネートを活性化するための光照射を行うことが望ましい。

又、本発明で用いることのできる他のジアゾ化合物として、ジアゾアミノ化合物を挙げることができる。ジアゾアミノ化合物としてはジアゾ基をジシアンジアミド、サルコシン、メチルタウリン、N-エチルアントラニクアシッド-5-スルホ



ニックアシッド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、グアニジン等でカップリングさせた化合物である。

本発明に用いられるカプラーは、ジアゾ化合物（ジアゾニウム塩）とカップリングして色素を形成するものであり、具体例としてはレゾルシン、フロログルシン、2, 3-ヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシ-6-スルファニルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸-2'-メチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸エタノールアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸-N-ドデシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸テトラドデシルアミド、アセトアニリド、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセト

アニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、2, 4-ビス（ベンゾイルアセトアミノ）トルエン、1, 3-ビス（ピバロイルアセトアミノメチル）ベンゼン、1-(2', 4', 6'-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、1-(2', 4', 6'-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-フェニル-3-フェニルアセトアミド-5-ピラゾロン等が挙げられる。

更にこれらのカプラーを2種以上併用することによって任意の色調の画像を得ることができる。これらのジアゾ化合物とカプラーとのカップリング反応は、塩基性雰囲気下で起こり易い為、層内に塩基性物質を添加してもよい。

塩基性物質としては、水難溶性ないしは水不溶性の塩基性物質や、加熱によりアルカリを発生する物質が用いられる。それらの例としては無機及び有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素やチオ尿素及びその誘導体、チアゾール類、ピロール類、ビリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルホリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォルムアジン類、ビリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。これらの具体例は、例えば、特願昭60-132990号に記載されている。

塩基性物質は2種以上併用してもよい。

ジアゾ化合物1重量部に対してカプラーは0.1~10重量部、塩基性物質は0.1~20重量

部の割合で使用することが好ましい。

以上の発色反応を生ずる素材は、感熱層の透明性向上の観点、常温で発色剤と顕色剤の接触を防止するといった生保存性の観点（カプリー防止）、及び希望の印加熱エネルギーで発色させるような発色感度の制御の観点等から発色に必須な成分の一部をカプセル化して用いることが好ましい。

この場合に使用するマイクロカプセルの種類は、特に限定されるものではないが、特に本発明において好ましいマイクロカプセルは、常温ではマイクロカプセル壁の物質隔離作用によりカプセル内外の物質の接触を妨げ、ある温度以上に加熱されている間にのみ物質の透過性が上がるものであり、カプセル壁材、カプセル芯物質、添加剤を適宜選ぶことにより、その透過開始温度を自由にコントロールすることができるものである。この場合の透過開始温度は、カプセル壁のガラス転移温度に相当するものである（例：特願昭59-91438号、特願昭59-190886号、特願昭59-99490号等）。

カプセル壁固有のガラス転移点を制御するには、カプセル壁形成剤の種類を替えることが必要である。マイクロカプセルの壁材料としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレンアクリレート共重合体、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。本発明においてはこれらの高分子物質を2種以上併用することもできる。

本発明においては、上記の高分子物質のうちポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート等が好ましく、特にポリウレタン及びポリウレアが好ましい。

本発明で使用するマイクロカプセルは、発色剤等の反応性物質を含有した芯物質を乳化した後、その油滴の周囲に高分子物質の壁を形成してマイクロカプセル化することが好ましく、この場合高分子物質を形成するリアクタントを油滴の内部及び/又は油滴の外部に添加する。マイクロカプセ

ルの好ましい製造方法等、本発明で好ましく使用することのできるマイクロカプセルについての詳細は、例えば特開昭59-222716号に記載されている。

ここで、油滴を形成するための有機溶剤としては、一般に高沸点オイルの中から適宜選択することができるが、特に、後述の顕色剤又はカプラーを溶解するに適した有機溶剤を使用した場合には、発色剤に対する溶解性が優れ、熱印字の際の発色濃度と発色速度を増大せしめ、又、カプリーも少なくすることができるので好ましい。

マイクロカプセルを作る時、マイクロカプセル化すべき成分を0.2重量%以上含有した乳化液から作ることができる。

上記の如く製造される好ましいマイクロカプセルは、従来の記録材料に用いられているような熱や圧力によって破壊するものではなく、マイクロカプセルの芯及び外に含有されている反応性物質はマイクロカプセル壁を透過して反応することができる。

本発明では、発色助剤を用いることも可能である。

本発明で用いることのできる発色助剤とは、加熱印字時の発色濃度を高くするか若しくは最低発色温度を低くする物質であり、カプラー、塩基性物質、発色剤、顕色剤若しくはジアゾ化合物等の融解点を下げたり、カプセル壁の軟化点を低下せしめる作用により、ジアゾ、塩基性物質、カプラー、発色剤、顕色剤等が反応し易い状況を作るためのものである。

発色助剤としては、フェノール化合物、アルコール性化合物、アミド化合物、スルホンアミド化合物等があり、具体例としては、*p*-tert-オクチルフェノール、*p*-ベンジルオキシフェノール、*p*-オキシ安息香酸フェニル、カルバニル酸ベンジル、カルバニル酸フェネチル、ハイドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、キシリレンジオール、*N*-ヒドロキシエチルメタンスルホン酸アミド、*N*-フェニルメタンスルホン酸アミド等の化合物を挙げることができる。これらは、芯物

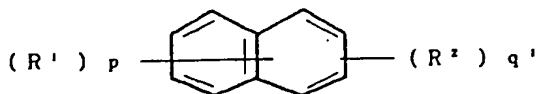
質中に含有させてもよいし、乳化分散物としてマイクロカプセル外に添加してもよい。

本発明においては、実質的に透明な感熱発色層を得るために、電子供与性染料前駆体に対する顕色剤又はジアゾ化合物に対するカプラーを水に難溶性又は不溶性の有機溶剤に溶解せしめた後これを界面活性剤を含有し水溶性高分子を保護コロイドとして有する水相と混合し、乳化分散した分散物の形で使用する。

顕色剤又はカプラーを溶解する有機溶剤は高沸点オイルの中から適宜選択することができるが、特にエステル類及び感圧用オイルとして知られる、ベンゼン環を2個以上有し且つヘテロ原子の数が規定数以下のオイルが好ましい。このようなオイルは下記一般式(V)～(VII)で表される化合物及びトリアリルメタン(例えば、トリトルイルメタン、トリイルジフェニルメタン)、ターフェニル化合物、アルキル化合物(例えば、ターフェニル)、アルキル化ジフェニルエーテル(例えば、プロピルジフェニルエーテル)、水添ターフェニ

ル(例えば、ヘキサヒドロターフェニル)、ジフェニルエーテルである。中でも、エステル類を使用することが顕色剤又はカプラーの乳化分散物の乳化安定性の観点から好ましい。

(V)



式中、 $R^1$  は水素又は炭素数1～18のアルキル基、 $R^2$  は炭素数1～18のアルキル基を表わす。 $p$ 、 $q$  は1～4の整数を表し、且つ、アルキル基の総和は4個以内とする。

尚、 $R^1$ 、 $R^2$  のアルキル基は炭素数1～8のアルキル基が好ましい。

式中、 $R^3$ 、 $R^4$  は水素原子又は、炭素数1～18の同種もしくは異種のアルキル基を表わす。 $m$  は1～13の整数を表わす。 $p$ 、 $q$  は1～3の整数を表し、かつアルキル基の総和は3個以内である。

なお、 $R^3$ 、 $R^4$  のアルキル基は炭素数2～4のアルキル基が特に好ましい。

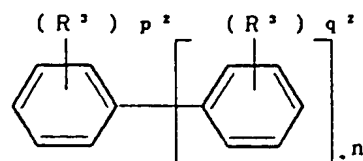
式(V)で表される化合物例としては、ジメチルナフタレン、ジエチルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン等が挙げられる。

式(VI)で表される化合物例としては、ジメチルビフェニル、ジエチルビフェニル、ジイソプロピルビフェニル、ジイソブチルビフェニルが挙げられる。

式(VII)で表される化合物例としては、1-メチル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、1-エチル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、1-プロピル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタンが挙げられる。

エステル類としては、燐酸エステル類(例えば、

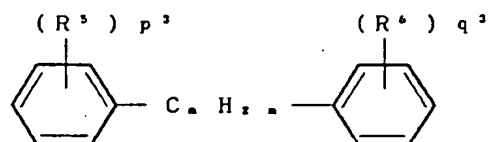
(VI)



式中、 $R^3$  は水素原子又は炭素数1～12のアルキル基、 $R^4$  は炭素数1～12のアルキル基を表わす。 $n$  は1又は2を表わす。

$p$ 、 $q$  は1～4の整数を表わす。 $n=1$ の場合には、アルキル基の総和は4個以内であり、 $n=2$ のときアルキル基の総和は6個以内である。

(VII)



燐酸トリフェニル、燐酸トリクレジル、燐酸ブチル、燐酸オクチル、燐酸クレジルジフェニル)、フタル酸エステル(フタル酸ジブチル、フタル酸-2-エチルヘキシル、フタル酸エチル、フタル酸オクチル、フタル酸ブチルベンジル)、テトラヒドロフタル酸ジオクチル、安息香酸エステル(安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸イソペンチル、安息香酸ベンジル)、アビエチン酸エステル(アビエチン酸エチル、アビエチン酸ベンジル)、アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、アゼライン酸ジオクチル、シュウ酸エステル(シュウ酸ジブチル、シュウ酸ジペンチル)、マロン酸ジエチル、マレイン酸エステル(マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル)、クエン酸トリブチル、ソルビン酸エステル(ソルビン酸メチル、ソルビン酸エチル、ソルビン酸ブチル)、セバシン酸エステル(セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル)、エチレングリコールエステル類(ギ酸モノエステル及びジエステル、酪酸モノエステル及びジエステル、ラウリン酸モノエステル及び

ジエステル、パルミチン酸モノエステル及びジエステル、ステアリン酸モノエステル及びジエステル、オレイン酸モノエステル及びジエステル)、トリアセチン、炭酸ジエチル、炭酸ジフェニル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホウ酸エステル(ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリペンチル)等が挙げられる。

上記のオイル同士、又は他のオイルとの併用も可能である。

本発明においては、上記の有機溶剤に、更に低沸点の溶解助剤として補助溶剤を加えることもできる。このような補助溶剤として、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル及びメチレンクロライド等を特に好ましいものとして挙げる事ができる。

顕色剤又はカプラーを溶解した油相と混合する水相に、保護コロイドとして含有せしめる水溶性高分子は、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができるが、ポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等が好ましい。

又、油相の水相に対する比(油相重量/水相重量)は、0.02~0.6が好ましく、更に好ましくは0.1~0.4である。0.02以下では水相が多すぎて希薄となり十分な発色性が得られず、0.6以上では逆に液の粘度が高くなり、取り扱いの不便さや透明度の低下をもたらす。

本発明では、以上の素材の他に酸安定剤としてクエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸等を添加することができる。

本発明の感熱材料は適当なバインダーを用いて塗工することができる。

バインダーとしてはポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アラビアゴム、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、カゼイン、スチレン-ブタジエンラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンラテックス、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル、エチレン-酢酸ビニル共重合体等の各種エマルジョンを用いることができる。使用量は固形分に換算して0.5~5g/

又、水相に含有せしめる界面活性剤としては、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈澱や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ(例えば、ラウリル硫酸ナトリウム)、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール(例えば、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル)等を挙げる事ができる。

本発明における顕色剤又はカプラーの乳化分散物は、顕色剤又はカプラーを含有する油相と保護コロイド及び界面活性剤を含有する水相を、高速攪拌、超音波分散等、通常の微粒子乳化に用いられる手段を使用して混合分散せしめ容易に得ることができる。

この時、乳化分散物の油滴サイズ(直径)は、ヘイズが60%以下の透明な感熱層を得るために7 $\mu$ 以下であることが好ましい。更に好ましくは0.1~5 $\mu$ の範囲内である。

mlである。

又、感熱層の塗布量は3g/ml~20g/ml、特に5g/ml~15g/mlの間にあることが好ましい。3g/ml以下では十分な感度が得られず、20g/ml以上塗布しても品質の向上は見られないのでコスト的に不利になる。

本発明においては、感熱層と感熱層との間に中間層を設ける事が感熱記録材料の生保存性、記録画像保存性及び色分離向上の観点から好ましく、この中間層として、特に水溶性ポリアニオンポリマーを多価カチオンでゲル化した層を用いる事が好ましい。

水溶性ポリアニオンポリマーとして好ましいものはカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基を有するポリマーであり、特にカルボキシル基を有する水溶性ポリアニオンポリマーが好ましい。好ましい水溶性ポリアニオンポリマーの例としては、天然又は合成の多糖類ガム類(その例として、アルギン酸アルカリ金属塩、グアゴム、アラビアゴム、カラギーナン、ペクチン、トラガカントゴム、

キサンテンゴム等)、アクリル酸又はメタクリル酸の重合体及びその共重合体、マレイン酸又はフタル酸の重合体及びその共重合体、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ゼラチン、寒天等が挙げられ、中でもアルギン酸アルカリ金属塩が好ましい。水溶性ポリアニオンポリマーの分子量は、5,000~10,000が好ましく、特に本発明において目的とするバリアー性及び製造適性の観点から10,000~40,000が好ましい。多価カチオンとしては、アルカリ土類金属その他多価金属の塩類(例えば $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{ZnSO}_4$ 等)、ポリアミン類(例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミン等)、ポリイミン類が好ましい。

本発明における他の好ましい中間層の例としては、水溶性ポリアニオンポリマーと水溶性ポリカチオンポリマーのイオンコンプレックスを挙げることができる。この場合、水溶性ポリアニオンポリマーとしては前述の各種の水溶性ポリアニオン

ポリマーを用いることができる。

水溶性ポリカチオンポリマーとしては、複数の反応性チッ素含有カチオン基を有するたん白質類、ポリリシン等のポリペプチド類、ポリビニルアミン類、ポリエチレンアミン類、ポリエチレンイミン類等が好ましい。

これらの材料を用いて中間層を作製するに際しては、塗布中の急速なゲル化を防ぐ為水溶性ポリアニオンポリマー又は多価カチオンの内何れか一方の材料を互いに隣接する感熱層の何れか一方の感熱層に含有させて塗布することが好ましいが、更に温度やPHを調節したり、前記一方の材料を一方の感熱層へ含有せしめると共に他方の材料を隣接する他方の感熱層に含ませる事も可能である。

中間層の好ましい塗布量は $0.05\text{ g/m}^2 \sim 5\text{ g/m}^2$ であり、さらに好ましくは $0.1\text{ g/m}^2 \sim 2\text{ g/m}^2$ である。

本発明における感熱層は色分離性向上のために少なくとも最外側及び第2層の感熱層が実質的に透明であることが必要である。ここでいう実質的

に透明とは、ヘイズ(%) (日本精密工業協製、積分球法HTRメーターで測定)で表わせば60%以下でなくてはならない。好ましくは40%以下であり、更に好ましくは30%以下である。但し、現実の感熱層試験サンプルの透明度には感熱層表面の微細な凹凸に基づく光散乱が大きな影響を与える。従って、本発明で問題とすべき感熱層固有の透明性、即ち、感熱層内部の透明性をヘイズメーターで測る場合には、簡便な方法として感熱層の上に透明接着テープをはりつけて、表面散乱をほぼ除いて測定した値をもって評価する。

上記の如き透明性は、顔色剤又はカブラーを前記乳化分散物の形で使用することにより容易に達成することができる。

本発明の感熱記録材料の最外側感熱層の上には、耐傷性向上や、スティッキング防止のために保護層を設けることが好ましい。この保護層を実質的に透明な保護層とし、全感熱層を実質的に透明なものとするれば、OHPに投影することのできる透過画像を得ることができる。

保護層は2層以上積層されても良い。

本発明において使用できる透明保護層は、少なくともケイ素変性ポリビニルアルコール及びコロイダルシリカからなる。

上記ケイ素変性ポリビニルアルコールは、分子内にケイ素原子を含有するものであれば特に限定されるものではないが通常分子内に含有されるケイ素原子がアルコキシ基、アシロキシ基あるいは加水分解等により得られる水酸基又はそのアルカリ金属塩等の反応性置換基を有しているものを使用することが好ましい。

このような、分子内にケイ素原子を含む変性ポリビニルアルコールの製造法の詳細は特開昭58-193189号広報に記載されている。

本発明で使用するコロイダルシリカは、水を分散媒とし無水珪酸の超微粒子を水中に分散せしめたコロイド溶液として使用される。コロイダルシリカの粒子の大きさは $10\text{ m}\mu \sim 100\text{ m}\mu$ 、比重1.1~1.3のものが好ましい。この場合のコロイド溶液のpH値は約4~約10のものが好

ましく使用される。

上記保護層を感熱記録材料の表面に設けた場合には、前記透明接着テープを施した場合と同様に表面散乱現象が抑制され、更に驚くべきことに保護層の透明性は極めて良好である。又、感熱層表面の機械的強度が向上するので、ひいては感熱材料全体の透明性をより一層著しく改善することができる。

本発明におけるケイ素変性ポリビニルアルコールとコロイダルシリカとの適当な配合比率は、ケイ素変性ポリビニルアルコール1重量部に対してコロイダルシリカ0.5～3重量部であり、更に好ましくは1～2重量部である。コロイダルシリカの使用量が0.5重量部より少ないと透明性向上の効果が少なく、3重量部以上使用すると保護層の膜にヒビ割れを生じ、かえって透明性が低下する。

透明保護層には更に1種以上のポリマーを併用してもよい。併用し得るポリマーの具体例としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、澱粉類、ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン、スチレンー無水マレイン酸共重合体加水分解物、スチレンー無水マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム等の水溶性高分子及びスチレンーブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリルーブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチルーブタジエンゴムラテックス、ポリ酢酸ビニルエマルジョン等の水不溶性ポリマー等が挙げられる。併用する量としては、ケイ素変性ポリビニルアルコール1重量部に対して0.01～0.5重量部が好ましい。

保護層中には熱印字時のサーマルヘッドとのマッチング性の向上、保護層の耐水性の向上等の目的で、顔料、金属石鹸、ワックス、架橋剤等が添加される。

顔料は屈折率1.4～1.55、粒径1 $\mu$ 以下

の顔料が好ましい。具体的には、炭酸カルシウム、タルク、蠟石、カオリン、水酸化アルミニウム、非晶質シリカ等があり、それらの添加量はポリマーの総重量の0.05～0.5倍、特に好ましくは0.1～0.3倍の量である。0.05倍以下の量ではヘッドとのマッチング性の向上に無効であり、0.5倍以上の量では感熱記録材料の透明度及び感度低下が著しくその商品価値を損ねる。

金属石鹸にはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム等の高級脂肪酸金属塩のエマルジョン等があり、保護層全重量の0.5～20重量%、好ましくは1～10重量%の割合の量で添加される。

ワックスにはパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、メチルロールステアロアミド、ポリエチレンワックス、シリコン等のエマルジョンがあり、保護層全重量の0.5～40重量%、好ましくは1～20重量%の割合の量で添加される。

又、感熱層上に均一に保護層を形成させるため

に、保護層形成用塗布液には界面活性剤が添加される。界面活性剤にはスルホコハク酸系のアルカリ金属塩、弗素含有界面活性剤等があり、具体的にはジー(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸、ジー(n-ヘキシル)スルホコハク酸等のナトリウム塩又はアンモニウム塩等がある。

保護層中には、感熱記録材料の帯電を防止するための界面活性剤、高分子電解質等を添加しても良い。

保護層の固形分塗布量は通常0.2～5g/mlが好ましく、更に好ましくは1g～3g/mlである。

本発明の感熱記録材料の支持体には、目的、用途に応じ、透明支持体、紙等の不透明支持体の双方が用いられる。

支持体に用いられる紙としてはアルキルケテンダイマー等の中性サイズ剤によりサイジングされた熱抽出pH6～9の中性紙(特開昭55-14281号記載のもの)を用いると、経時保存性の点で有利である。

紙への塗液の浸透を防ぎ、熱記録ヘッドと感熱記録層との接触を良くするためには、特開昭57-116687号に記載の、

$$\frac{\text{ステキヒトサイズ度}}{(\text{メートル坪量})^2} \geq 3 \times 10^{-3}$$

且つ、ベック平滑度90秒以上の紙が有利である。

又、特開昭58-136492号に記載の光学的表面粗さが $8\mu$ 以下、且つ厚みが $40\sim 75\mu$ の紙、特開昭58-69097号記載の密度0.9g/cm<sup>2</sup>以下で且つ光学的接触率が15%以上の紙、特開昭58-69097号に記載のカナダ標準濾水度(JIS P8121)で400cc以上に叩解処理したバルブより抄造し、塗布液のしみ込みを防止した紙、特開昭58-65695号に記載の、ヤンキーマシンにより抄造された原紙の光沢面を塗布面とし発色濃度及び解像力を改良するもの、特開昭59-35985号に記載されている、原紙にコロナ放電処理を施して塗布適正を改良した紙等も本発明に用いられ、良好な結果

／ml $\sim$ 1.0g/mlの範囲が好ましい。

0.1g/mlより少ないと支持体と感熱層との接着が十分でなく、又2.0g/ml以上にふやしても支持体と感熱層との接着力は飽和に達しているのでコスト的に不利となる。

下塗層は、感熱層がその上に塗布された時に、塗布液中に含まれる水により下塗層が膨潤する場合には感熱層に記録される画質が悪化することがあるので、硬膜剤を用いて硬化させることが望ましい。

本発明に用いることができる硬膜剤としては、下記のを挙げることができる。

①ジビニルスルホンN, N'-エチレンビス(ビニルスルホニルアセタミド)、1,3-ビス(ビニルスルホニル)-2-プロパノール、メチレンビスマレイミド、5-アセチル-1,3-ジアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、1,3,5-トリビニルスルホニル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、の如き活

を与える。これらの他通常の感熱記録紙の分野で用いられる支持体はいずれも本発明の支持体として使用することができる。

本発明で使用することのできる透明支持体とは、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体のフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレン等のポリオレフィンのフィルム等があり、これらを単体で或いは貼り合わせて用いることができる。

透明支持体の厚みとしては $20\sim 200\mu$ のものが用いられ、特に $50\sim 100\mu$ のものが好ましい。

本発明においては、透明支持体と感熱層の接着を高めるために両層の間に下塗層を設けることができる。下塗層の素材としては、ゼラチンや合成高分子ラテックス、ニトロセルロース等が用いられる。下塗層の塗布量は0.1g/ml $\sim$ 2.0g/mlの範囲にあることが好ましく、特に0.2g

性ビニル系化合物。

②2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン・ナトリウム塩、2,4-ジクロロ-6-メトキシ-s-トリアジン、2,4-ジクロロ-6-(4-スルホアニリノ)-s-トリアジン・ナトリウム塩、2,4-ジクロロ-6-(2-スルホエチルアミノ)-s-トリアジン、N-N'-ビス(2-クロロエチルカルバミル)ピペラジンの如き活性ハロゲン系化合物。

③ビス(2,3-エポキシプロピル)メチルプロピルアンモニウム・p-トルエンスルホン酸塩、1,4-ビス(2',3'-エポキシプロピルオキシ)ブタン、1,3,5-トリグリシジルイソシアヌレート、1,3-ジグリシジル-5-(γ-アセトキシ-β-オキシプロピル)イソシアヌレートの如きエポキシ系化合物。

④2,4,6-トリエチレン-s-トリアジン、1,6-ヘキサメチレン-N,N'-ビスエチレン尿素、ビス-β-エチレンイミノエチルチオエ

ーテルの如きエチレンイミノ系化合物。

⑤ 1, 2-ジ(メタンスルホンオキシ)エタン、1, 4-ジ(メタンスルホンオキシ)ブタン、1, 5-ジ(メタンスルホンオキシ)ペンタンの如きメタンスルホン酸エステル系化合物。

⑥ ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-シクロヘキシル-3-(3-トリメチルアミノプロピル)カルボジイミド-p-トリエンズルホン酸塩、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩の如きカルボジイミド系化合物。

⑦ 2, 5-ジメチルイソオキサゾール・過塩素酸塩、2-エチル-5-フェニルイソオキサゾール-3'-スルホネート、5, 5'-(パラフェニレン)ビスイソオキサゾールの如きイソオキサゾール系化合物。

⑧ クロム明ばん、酢酸クロムの如き無機系化合物。

⑨ N-カルボエトキシー-2-イソプロポキシー-1, 2-ジヒドロキノリン、N-(1-モルホリ

ノカルボキシ)-4-メチルピリジニウムクロリドの如き脱水縮合型ペプチド試薬; N, N'-アジボイルジオキシジサクシンイミド、N, N'-テレフタロイルジオキシジサクシンイミドの如き活性エステル系化合物。

⑩ トルエン-2, 4-ジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートの如きイソシアネート類。

⑪ グルタルアルデヒド、グリオキサール、ジメトキシ尿素、2, 3-ヒドロキシー-1, 4-ジオキササン等のジアルデヒド類。

これらのうち、特に、グルタルアルデヒド、2, 3-ジヒドロキシー-1, 4-ジオキササン等のジアルデヒド類及びホウ酸が好ましい。

これらの硬膜剤の添加量は、下塗素材の重量に対して、0. 20重量%から3. 0重量%の範囲で、塗布方法や希望の硬化度に合わせて適切な添加量を選ぶことができる。

添加量が0. 20重量%より少ないといくら経時させても硬化度が不足し、感熱層の塗布時に下

塗層が膨潤する欠点を有する。又逆に、3. 0重量%よりも多いと硬化度が進みすぎて下塗層と支持体との接着がかえって悪化し、下塗層が膜状になって支持体より剥離する欠点を有する。

用いる硬化剤によっては、必要ならば、更に苛性ソーダ等を加えて、液のpHをアルカリ側にする事も、或いはクエン酸等により液のpHを酸性側にする事もできる。

又、塗布時に発生する泡を消すために消泡剤を添加する事も、或いは液のレベリングを良くして塗布筋の発生を防止するために活性剤を添加する事も可能である。

又、必要に応じて帯電防止剤を添加することも可能である。

更に、下塗層に白色顔料を添加して不透明化することもできる。

下塗層を塗布する前には、支持体の表面を公知の方法により活性化処理する事が望ましい。活性化処理の方法としては、酸によるエッチング処理、ガスバーナーによる火焰処理、或いはコロナ放電

処理、グロー放電処理等が用いられるが、コストの面或いは簡便さの点から、米国特許第2, 715, 075号、同第2, 846, 727号、同第3, 549, 406号、同第3, 590, 107号等に記載されたコロナ放電処理が最も好んで用いられる。

本発明に係る塗布液は、一般によく知られた塗布方法、例えばディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ドクターコート法、ワイヤーバーコート法、スライドコート法、グラビアコート法、或いは米国特許第2, 681, 294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法等により塗布することが出来る。必要に応じて、米国特許第2, 761, 791号、同第3, 508, 947号、同第2, 941, 898号、及び同第3, 526, 528号明細書、原崎勇次著「コーティング工学」253頁(1973年朝倉書店発行)等に記載された方法等により2層以上に分けて、同時に塗布することも可能であり、塗布量、塗布



速度等に応じて適切な方法を選ぶことができる。

本発明に用いる塗液に、顔料分散剤、増粘剤、流動変性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、着色剤を必要に応じて適宜配合することは、特性を損なわぬ限り何らさしつかえない。

本発明の多色感熱記録材料は、高速記録の要求されるファクシミリや電子計算機のプリンター用多色シートとして用いることができる。この場合、発色成分としてジアゾ化合物を用いる本発明の場合には特に光分解用の露光ゾーンを持たせることが、画像の保存性及び多色化に有利である。

印字ヘッドと露光ゾーンの配列には、大別して2種の方法がある。一つは一度印字した後、光分解用の光照射を行ない、この光照射に前後して、記録材料の送り機構により、一度印字した所にもう一度印字できるように記録材料が印字待機の状態に戻り、次に又、印字し、記録材料がもとに戻る動作をくり返す、いわゆる1ヘッド多スキャン方式である。もう一つの方法は、記録したい色の数だけ記録ヘッドを持っており、その間に光照射

ゾーンを有しているいわゆる多ヘッド1スキャン方式であり、必要に応じて両方式を組合わせてもよい。又、光分解用の光源としては、希望する波長の光を発する種々の光源を用いることができ、例えば種々の蛍光灯、キセノンランプ、キセノンフラッシュランプ、各種圧力の水銀灯、写真用フラッシュ、ストロボ等種々の光源を用いることができる。又、光定着ゾーンをコンパクトにするため、光源部と露光部とを光ファイバーを用いて分離してもよい。

本発明の多色感熱記録材料には、各感熱層にY（イエロー）、M（シアン）及びC（シアン）の内の何れかの発色色相を発現せしめる事により、全体としてフルカラー画像を再することができるが、支持体として不透明支持体を使用する等の方法により反射画像を見る場合には、支持体側からC、Y、M又はC、M、Yの順とすることが色再現性の観点から好ましい。

#### （発明の効果）

以上詳述した如く、本発明によれば、感熱記録

方式によっては従来得ることのできなかった優れた色相、優れた色分離性そして優れた画像保存性をも実現したフルカラー画像を得ることができる。

#### （実施例）

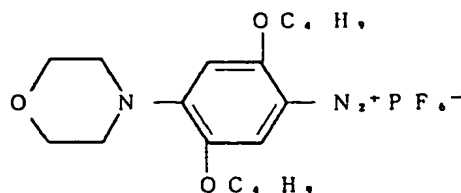
以下に実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

尚添加量を示す「部」は「重量部」を表わす。

#### カプセル液Aの調製

下記のジアゾ化合物

3. 4部



トリクレジルホスフェート 6部

塩化メチレン 12部

トリメチロールプロパン

トリメタアクリレート 18部

タケネート D-110N(75重量%酢酸エチル溶液)

(武田薬品工業製(商品名)) 24部

を混合し、この混合物をポリビニルアルコール

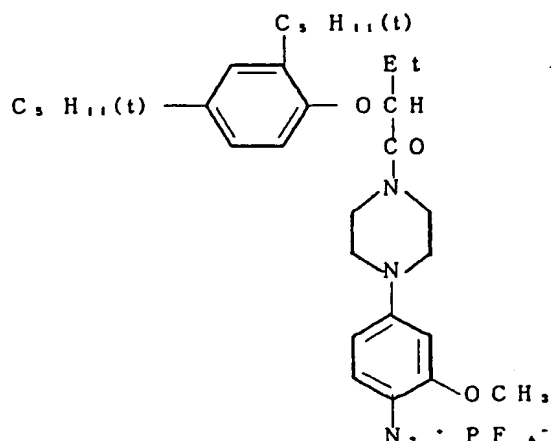
(クラレPVA-217E) 8重量%水溶液63部と蒸留水100部からなる水溶液の中に添加した後20℃で乳化分散し平均粒径2μの乳化液とし、得られた乳化液を40℃にて3時間攪拌しつけた。

この液を20℃に冷却した後、アンバーライトIR-120B(ロームアンドハース社製(商品名))を100cc添加し、1時間攪拌した後濾過してカプセル液Aを得た。

### カプセル液Bの調製

下記のジアゾ化合物

3.4部



トリクレジルホスフェート

6部

塩化メチレン

12部

トリメチロールプロパン

トリメタアクリレート

18部

75重量%タケネート D-110N(酢酸エチル溶液)

(武田薬品工業製(商品名))

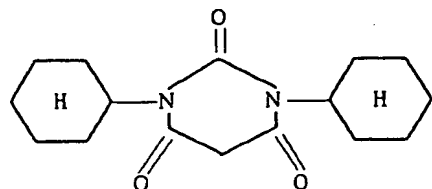
24部

を混合し、ポリビニルアルコール(PVA-217E:クラレ製) 8重量%水溶液63部と蒸留水100部からなる水溶液の中に添加した後20℃で乳化分散し平均粒径2μの乳化液とした。得られた乳化液を40℃にて3時間攪拌しつけた。

この液を20℃に冷却した後、アンバーライトIR-120B(ロームアンドハース社製(商品名))を100cc添加し、1時間攪拌した後濾過してカプセル液Bを得た。

### カプラー/塩基分散液Aの調製

カプラー

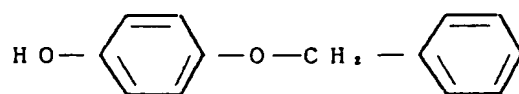


14部

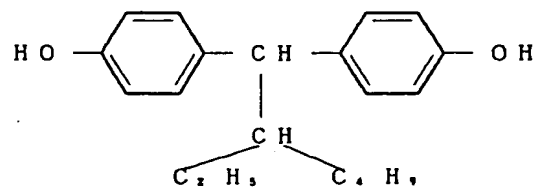
トリフェニルグアニジン(塩基)

6部

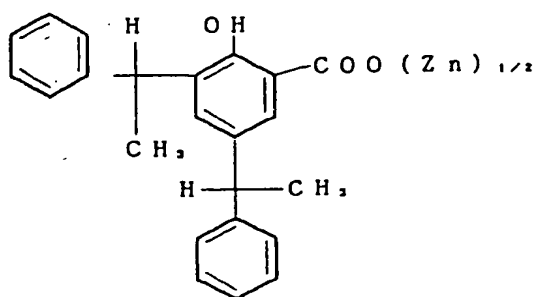
発色助剤



14部



4部



1 部

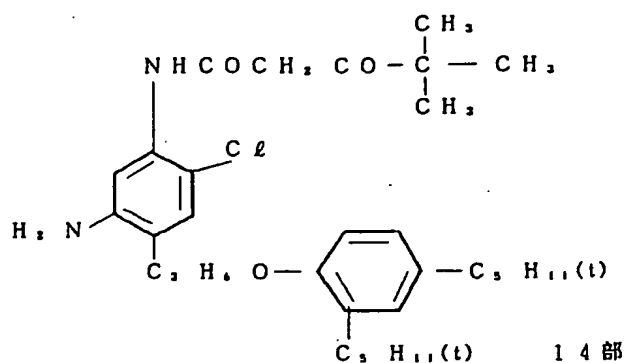
トリクレジルフォスフェート 10 部

酢酸エチル 20 部

上記組成物の溶液を、ポリビニルアルコール (PVA205:クラレ製) 4 重量%水溶液 170 部に加えて混合し、20℃で乳化して平均粒径 1.5 μm の乳化分散液を得た。

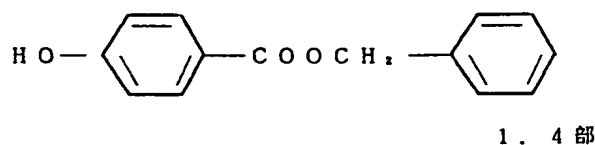
カプラー/塩基分散液 B の調整 (乳化分散物)

カプラー

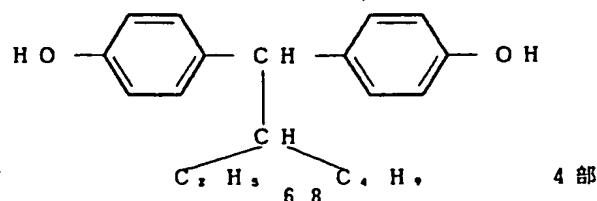


14 部

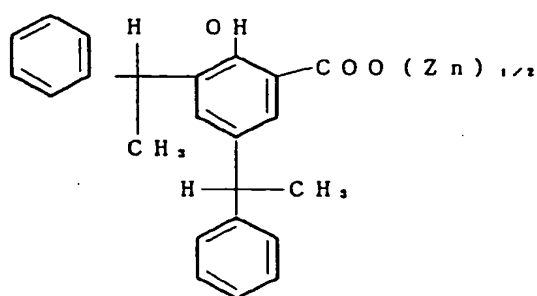
トリフェニルグアニジン (塩基) 6 部



1.4 部



4 部



1 部

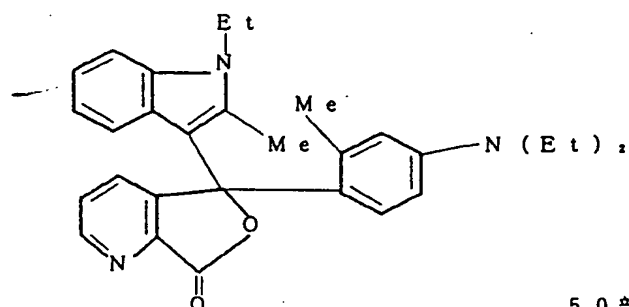
トリクレジルフォスフェート 10 部

酢酸エチル 20 部

上記組成物の溶液を、ポリビニルアルコール (PVA205:クラレ製) 4 重量%水溶液 170 部に加えて混合し、20℃で乳化して平均粒径 1.5 μm の乳化分散液を得た。

カプセル液 C の調整

電子供与性染料前駆体として、



50 部

1-フェニル-1-キシリルエタン 55 部

酢酸エチル 55 部

スミソープ200 (住友化学製紫外線吸収剤)

2 部

タケネート D-110N (武田薬品工業製 (商品名))

60 部

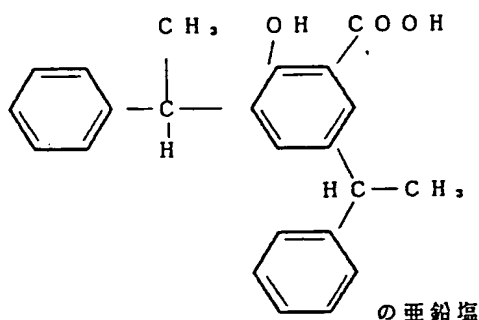
を混合し、ポリビニルアルコール 8 重量%水溶液 100 部と蒸留水 40 部からなる水溶液の中に添加した後、20℃で乳化分散し、平均粒径 1 μ の乳化分散液を得た。次に、得られた乳化液を 40

℃にて3時間攪拌し続け、カプセル液Cを得た。

#### 顕色剤分散液Aの調製(乳化分散物)

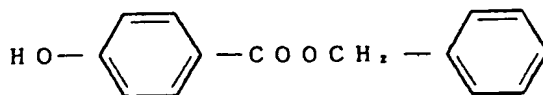
下記構造式で表される顕色剤(a)8部、(b)4部及び(c)3部を1-フェニル-1-キシリルエタン8部と酢酸エチル30部に溶解した。得られた顕色剤の溶液を、ポリビニルアルコール8重量%水溶液100部と水150部、及びドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.5部の水溶液に混合して乳化分散し、粒子サイズ0.5μの乳化分散物を得た。

顕色剤(a)

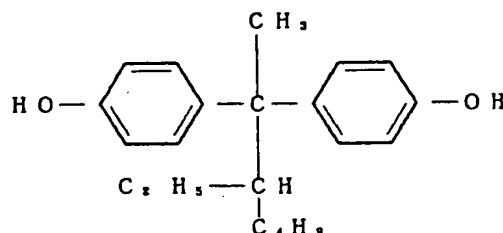


の亜鉛塩

顕色剤(b)



顕色剤(c)



#### 保護層液Aの作製(不透明保護層)

シリカ変性ポリビニルアルコール(クラレ製PVA R2105) 10重量%水溶液 15部  
コロイダルシリカ(日産化学製スノーテックス30) 30重量%水溶液 5部

ステアリン酸亜鉛(中京油脂製ハイドリンZ-7) 30重量%水溶液 0.42部  
パラフィンワックス(中京油脂製ハイドリンP-7) 30重量%水溶液 0.42部  
を混合し保護層液Aを得た。

#### 記録シートの作製

坪量50g/m<sup>2</sup>の上質紙にカプセル液C5.0部、顕色剤分散液A10.0部の混合液を、乾燥塗布量が6g/m<sup>2</sup>となる様に塗布した。

次いで、中間層としてアルギン酸ソーダ(スノーアルギンSH:富士化学製)1%水溶液を乾燥塗布量が0.5g/m<sup>2</sup>となる様に塗布した。

次いでカプセル液B6部とカプラー/塩基分散液B5.5部、塩化カルシウム20重量%水溶液0.5部の混合液を乾燥塗布量が6g/m<sup>2</sup>となる様に塗布した後、中間層としてアルギン酸ソーダ1重量%水溶液を乾燥塗布量が0.5g/m<sup>2</sup>となる様に塗布した。

次いで、カプセル液A6部、カプラー/塩基分散液A5.5部、塩化カルシウム20重量%水溶液0.5部の混合液を乾燥塗布量が6g/m<sup>2</sup>となる様に塗布した。

液0.5部の混合液を乾燥塗布量が6g/m<sup>2</sup>となる様に塗布した後、保護層液Aを乾燥塗布量が2g/m<sup>2</sup>となる様に塗布し記録シートを得た。塗布はワイヤーバーを用いて行った後50℃のオーブンで乾燥した。

得られた記録シートを低エネルギー(サーマルヘッド電圧12V、印字時間0~2.5msec)で熱印字した後、波長400nmのフラッシュライトで照射しマゼンタ色の発色像を得た。

次いで、高エネルギー(サーマルヘッド電圧15V、印字時間0~2.5msec)で熱印字した後、波長360nmのフラッシュライトで照射し、黄色の発色像を得た。

次いで、更に高エネルギー(サーマルヘッド電圧17V、印字時間0~2.5msec)で熱印字してシアン色の発色像を得た。

得られた画像を観察すると鮮明なフルカラーの画像であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係る感熱記録材料の断面構

成図の例である。

- 1 . . . . . 不透明支持体
- 2 . . . . . 透明なシアン発色層
- 3 . . . . . 中間層
- 4 . . . . . 透明なイエロー発色層
- 5 . . . . . 中間層
- 6 . . . . . 透明なマゼンタ発色層
- 7 . . . . . 透明な保護層

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 滝田 清輝

第 1 図

